

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CLEITON FRIGO

A PROXIMIDADE COM A RODOVIA PODE AUMENTAR OS TEORES DE
ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM ERVAIS ADJACENTES?

CURITIBA

2019

CLEITON FRIGO

A PROXIMIDADE COM A RODOVIA PODE AUMENTAR OS TEORES DE
ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM ERVAIS ADJACENTES?

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Vargas Motta
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Laudete Maria Sartoretto

CURITIBA

2019

F912p Frigo, Cleiton
A proximidade com a rodovia pode aumentar os teores de elementos potencialmente tóxicos em ervais adjacentes? / Cleiton Frigo. - Curitiba, 2019.
41 p.: il.,

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo.
Orientador: Antônio Carlos Vargas Motta
Coorientadora: Laudete Maria Sartoretto

1. Erva-mate. 2. Solo - contaminação. I. Motta, Antônio Carlos Vargas (Orientador) . II. Sartoretto, Laudete Maria (Coorientadora). III. Título. IV. Universidade Federal do Paraná.

CDU 631.4




MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO CIÊNCIAS DO SOLO -
40001016014P4

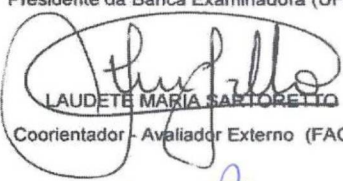
TERMO DE APROVAÇÃO


Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIAS DO SOLO da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de CLEITON FRIGO intitulada: A proximidade com a rodovia pode aumentar os teores de elementos potencialmente tóxicos em ervais adjacentes?, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.


A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 22 de Fevereiro de 2019.


ANTONIO CARLOS VARGAS MOTTA
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


LAULETE MARIA SARTORETTO
Coorientador - Avaliador Externo (FACC)


ARAÍNA HULMANN BATISTA
Avaliador Externo (UTP)


JULIERME ZIMMER BARBOSA
Avaliador Externo (CUI)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida e pelas oportunidades as quais pude vivenciar durante o mestrado.

A minha família, meus pais, Irineu e Clarice Frigo, minha esposa, Lucinéia Sareta Frigo e minha irmã, Angélica Frigo, por toda compreensão e apoio as minhas escolhas, pelo imenso amor e carinho e por sempre acreditarem no meu sucesso.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antônio Carlos Vargas Motta, pessoa de grande conhecimento e caráter inigualável: uma rara união entre competência profissional, humildade e um coração de ouro, tudo numa única pessoa. Prof. Motta, obrigado de coração por toda a orientação e toda a ajuda que só um verdadeiro mestre e amigo poderia me fornecer!

A Co-orientadora, Prof^a. Dr^a Laudete Maria Sartoretto, por ter despertado em mim o desejo e a curiosidade do mundo acadêmico durante a graduação em agronomia na Faculdade Concórdia. E pelo apoio durante o desenvolvimento das atividades do mestrado.

Ao CNPQ pelo auxílio financeiro que permitiu dois anos de formação diferenciada e de qualidade.

A Universidade Federal do Paraná e seus corpo docente, técnicos e colaboradores, que sempre estiveram à disposição para auxiliar na condução dos trabalhos desenvolvidos.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo da UFPR, em especial aos professores Volnei Pauletti e Vander Freitas de Melo, por todo o apoio prestado.

Aos colegas de curso, todos sem exceção: esquecer de algum deles seria uma enorme injustiça. Muitos me deram muito apoio e ajuda.

Aos amigos Ederlan, Eduardo, Diego, Fabiana, Ricardo e Kayo, pelos momentos de descontração e apoio em todos os sentidos. Vocês serão sempre bem-vindos em minha vida.

RESUMO

O plantio de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) margeando as rodovias estão sujeitos a contaminação do solo e planta com metais pesados. Neste contexto, avaliou-se a concentração dos metais pesados (Cd, Pb, As, Sb, Ni, Cu, Fe, Al, Mn e Zn) e macronutrientes (Ca, Mg, K e P) no solo e planta em ervais adjacente a duas rodovias. Dois ervais situados nos municípios de Erechim e Ilópolis no estado do Rio Grande do Sul foram utilizados. Amostras de tecido de planta e solo foram coletadas a distância de 0-10, 10-20, 20-30, 30-40 e 40-50 metros do acostamento da rodovia. Folhas novas, velhas e ramos foram amostrados, parte destas amostras foram lavadas e parte não, sendo posteriormente analisados. Os Índices de Geoacumulação (IGEO) indicam a não poluição para nenhum dos metais pesados e macronutrientes. Já o Fator de Enriquecimento (FE) indicou enriquecimento moderado apenas para Ca e Mg na área de Erechim. Embora o IGEO e o FE não indiquem poluição para nenhum dos metais pesados, foi observado aumento nas concentrações do solo para Cd, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn, Ca e Mg, apenas em Erechim. Indicando a ausência de contaminação do solo pela ação da rodovia e a existência de uma variação natural do solo. Consolidando pelos resultados observados nos tecidos da planta. O Cd concentrou mais nos ramos que nas folhas, o inverso sendo observado para o Pb. Foram apresentados e discutidos o efeito da idade, lavagem e concentrações elevadas de Mn no tecido foliar e a conformidade dos valores obtidos para Cd, Pb e As com valores máximos permitidos. Não foi observado efeito contaminante da estrada sobre metais pesados nas condições avaliadas.

Palavras-chave: Erva-mate. Contaminação. Distância da rodovia. Deposição.

ABSTRACT

Yerba-mate plantations (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) along the highways is subject to contamination of the soil and plant of with heavy metals. In this context, it was evaluated the concentration of heavy metals (Cd, Pb, As, Sb, Ni, Cu, Fe, Al, Mn and Zn) and macronutrients (Ca, Mg, K and P) in the soil and plant in herbs near two highways. Two yerba-mate plantations located in the municipalities of Erechim and Ilópolis at Rio Grande do Sul state were used. Plant tissue and soil samples were collected at a distance of 0-10, 10-20, 20-30, 30-40 and 40-50 m of road side. New and old leaf as well branches were sampled, part of these samples was washed and not part, being analyzed later. The Geoaccumulation Indices (IGEO) indicate non-pollution for any of the heavy metals and macronutrients. Already the Enrichment Factor (EF) indicated moderate enrichment only for Ca and Mg in the Erechim area. Although, IGEO and FE do not indicate pollution for none of the heavy metals, was observed increase in soil concentrations for Cd, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn, Ca and Mg, only in Erechim. Indicating the absence of soil contamination by the action of the highway and the existence of a natural variation of the soil. Consolidating by the results observed in the tissues of the plant. The Cd concentrated more on the branches than on the leaves, the inverse being observed for Pb. There were presented and discussed the effect of age, washing and high concentrations of Mn on leaf tissue and the conformity of the values obtained for Cd, Pb and As with maximum values allowed. No contamination of the road on EPT was observed under the conditions evaluated.

Keywords: Yerba-mate. Contamination. Distance from the highway. Deposition.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ÁREA DE OCORRÊNCIA ENDÊMICA DA ERVA-MATE NA AMÉRICA DO SUL E LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DAS ÁREAS DE COLETAS.	11
FIGURA 2 - DESENHO EXPERIMENTAL DAS FAIXAS DE AMOSTRAGEM DE SOLO E PLANTA NOS MUNICÍPIOS DE ERECHIM E ILÓPOLIS - RS.	15
FIGURA 3 - BOX PLOT DOS TEORES DE METAIS PESADOS E MACROELEMENTOS NO SOLO DA ÁREA DE ERECHIM E SUAS VARIAÇÕES EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DA RODOVIA.	23
FIGURA 4 - BOX PLOT DOS TEORES DE METAIS PESADOS E MACROELEMENTOS NO SOLO DA ÁREA DE ILÓPOLIS E SUAS VARIAÇÕES EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DA RODOVIA.	24
FIGURA 5 - - CONCENTRAÇÕES DE Cd, Pb E As NO RM, FN E FV DA ERVA-MATE EM ERECHIM E ILÓPOLIS NO RIO GRANDE DO SUL.	30
FIGURA 6 - TEORES DE Al, Fe E Mn EM FV, FN E RM DE ERVA-MATE LAVADOS E NÃO LAVADOS DO ERVAL DE ERECHIM (mg kg ⁻¹).	32

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - TEORES MÉDIOS RECUPERADOS DOS METAIS PESADOS E MACROELEMENTOS PARA O MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO (GBR - 10052 – GREEN TEA), SUBMETIDO A DIGESTÃO NITRO-PERÓXIDA (GRAY et al., 2015).....	16
TABELA 2 - TEORES MÉDIOS RECUPERADOS DOS METAIS PESADOS E MACROELEMENTOS PARA O MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO (SRM 2711 - MONTANA SOIL HIGHLY®) PELO MÉTODO SW 846 EPA 3051A.	16
TABELA 3 - CLASSIFICAÇÃO DO ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO (IGEO).....	17
TABELA 4 - CLASSIFICAÇÃO DO FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE).....	18
TABELA 5 - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS DAS AMOSTRAS DE SOLO DE ERECHIM E ILÓPOLIS – RS, NA CAMADA DE 0 A 10 cm NAS FAIXAS DE 0-10, 10-20, 20-30, 30-40 E 40-50 METROS DA RODOVIA.....	20
TABELA 6 – COMPARAÇÃO ENTRE OS TEORES MÉDIOS DE METAIS PESADOS NO SOLO DOS ERVAIS DE ERECHIM E ILÓPOLIS AOS VALORES DE PREVENÇÃO (VP) E VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE (VRQ).	22
TABELA 7- ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO (IGEO) PARA ELEMENTOS ANALISADOS CAMADA DE 0-10 cm DE SOLO DE ERVAIS LOCALIZADOS NOS MUNICÍPIOS DE ERECHIM E ILÓPOLIS – RS EM FAIXAS CRESCENTES DA RODOVIA.	25
TABELA 8 - FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE) PARA ELEMENTOS ANALISADOS CAMADA DE 0-10 cm DE SOLO DE ERVAIS LOCALIZADOS NOS MUNICÍPIOS DE ERECHIM E ILÓPOLIS – RS EM FAIXAS CRESCENTES DA RODOVIA.	26
TABELA 9 -TEORES MÉDIOS DAS FOLHAS NOVAS, FOLHAS VELHAS E RAMOS NÃO LAVADOS DOS ERVAIS LOCALIZADOS EM ERECHIM E ILÓPOLIS.....	28

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

FN – Folha Nova

FV – Folha Velha

RM – Ramo

VP – Valor de Prevenção

VRQ – Valor de Referência de Qualidade

FE – Fator Enriquecimento

IGEO – Índice de Geoacumulação

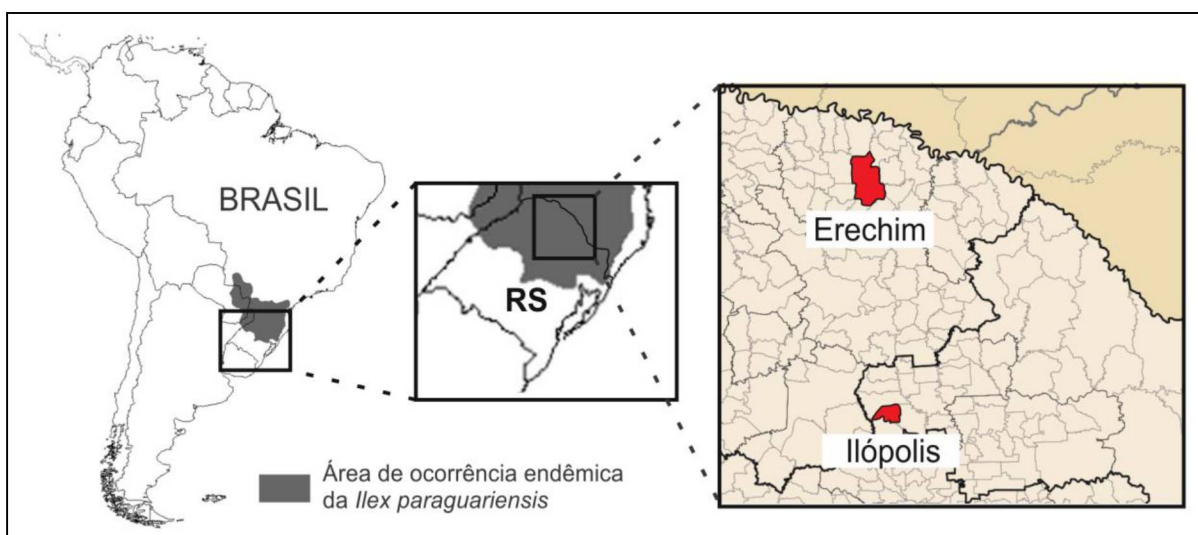
SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 MATERIAL E MÉTODOS	14
2.1 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO	17
2.1.1 ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO (IGEO)	17
2.2 FATOR DE ENRIQUECIMENTO	18
2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA	19
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ATRIBUTOS FÍSICOS E QUÍMICOS DO SOLO	20
3.2 TEORES DE METAIS PESADOS E MACROELEMENTOS NO SOLO	21
3.3 DISTRIBUIÇÃO E ENRIQUECIMENTO DE METAIS PESADOS E MACROELEMENTOS	25
3.4 TEORES DE METAIS E NÃO METAIS NOS DIFERENTES PARTES DA ERVA- MATE	27
3.5 AVALIAÇÃO DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA	31
4 CONCLUSÕES	34
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	34
5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	35
REFERÊNCIAS	36

1 INTRODUÇÃO

A erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St-Hil) é uma espécie arbórea perenifólia, nativa da região subtropical da América do Sul (REITZ et al., 1983) (FIGURA 1). Seu consumo e comércio já ocorria em meados do século XVI, por indígenas que habitavam as margens do Rio Uruguai, Iguaçu e Rio da Prata (LINHARES, 1969). A principal forma de consumo da erva-mate é como chimarrão (infusão com água quente), tererê (infusão com água fria) e chá-mate (ANDRADE, 2002; SAIDELLES et al., 2013). Também é utilizado na composição de produtos específicos como balas, cervejas e cremes hidratantes (ANDRADE, 2002; VIEIRA et al., 2008). Recentemente, diversas propriedades nutraceuticas foram identificadas, revelando grande potencial desta espécie na produção de fármacos (MARIA-FERREIRA et al., 2013; SCHINELLA et al., 2014).

FIGURA 1 - ÁREA DE OCORRÊNCIA ENDÊMICA DA ERVA-MATE NA AMÉRICA DO SUL E LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DAS ÁREAS DE COLETAS.



LEGENDA: Localização geográfica das áreas de estudo

A Produção do Brasil está localizada na região sul e uma pequena quantidade no centro-oeste do país. Segundo a FAOSTAT (2019) a produção total de erva-mate no Brasil no ano de 2016 foi de 617.851 toneladas, divergindo dos valores apresentados pelo IBGE (2016) de 963.000 toneladas, da qual, aproximadamente 64% é proveniente de áreas cultivadas (aquelas que não eram naturais do terreno em qual foram implantadas pela atividade humana); e 36%

proveniente de áreas de extrativismo (que consiste na coleta das folhas e ramos em área de ocorrência natural da cultura, e não foi preciso realizar o plantio pela atividade humana), sendo o estado do Rio Grande do Sul responsável por 48,2% da produção de erva-mate cultivada no Brasil.

Além do Brasil, a Argentina é uma grande produtora de erva-mate, produzindo cerca de 280.788 toneladas em 2016, e o Paraguai, produzindo aproximadamente 104.751 toneladas (FAOSTAT, 2019). O Brasil exportou cerca de 35.325 toneladas de erva-mate no ano de 2016 (FAOSTAT, 2019), sendo Uruguai, Síria, Chile, Estados Unidos, Espanha, Alemanha e Líbano, os principais importadores (GRIFFITHS et al., 2013).

Nas últimas décadas houve um expressivo aumento no consumo e produção de erva-mate no Brasil, passando do simples extrativismo de ervas nativas a plantios de ervas homogêneas em pleno sol (VALDUGA et al., 2003), dos quais, parcela expressiva está localizada próximo a rodovias de tráfego intenso, sem barreiras protetivas.

É amplamente reconhecido que o transporte rodoviário é uma das principais fontes de poluição de elementos potencialmente tóxicos, de grande importância para os ciclos biogeoquímicos de poluentes (ASLAM et al., 2013; LU et al., 2009; OLIVA; ESPINOSA, 2007). Onde a queima de combustíveis fósseis, óleos lubrificantes e abrasão dos pneus são fonte de Cd, Zn, Sb e As; o desgaste das lonas de freio, liberam quantidades expressivas de Cu, Pb e Mn; o desgaste da manta asfáltica e tintas usadas nas pinturas das faixas, também são fontes contaminantes de Cu, Zn, Cd e Pb (HJORTENKRANS et al., 2008; WINTHER, M. & SLENTØ, 2010; CHEN et al., 2010; APEAGYEI et al., 2011). Tais elementos são depositados na superfície do solo e plantas próximas a rodovia através da poeira e sprays de água acumuladas na pista, além do escoamento superficial (WERKENTHIN et al., 2014). Desta forma, quanto mais próximo da estrada, mais alto é o impacto causado pela deposição de metais pesados, diminuindo gradualmente com o aumento da distância da estrada (SEZGIN et al., 2004).

A distribuição de metais no solo é de difícil interpretação, uma vez que, diversos atributos como textura, pH, tipo de mineral da fração argila (minerais silicatados e óxidos de Fe e de Al), teor de matéria orgânica, teor de cátions e ânions no solo, tendem a influenciar a disponibilidade e acumulação de metais pesados no solo (WENG et al., 2002; ANDRADE et al., 2003; WU et al., 2003). As

variações da concentração de metais estão associadas a variações naturais ou antrópicas, sendo que o fator de enriquecimento (FE) de metais vem sendo utilizado para fazer esta discriminação. O FE avalia a intensidade da deposição de contaminantes antropogênicos na superfície do solo (ZHANG; LIU, 2002; LOSKA et al., 2003; LU et al., 2009). Este índice de contaminação potencial é calculado pela normalização de uma concentração de metal na superfície do solo em relação à concentração de um elemento de referência, ou seja, um elemento particularmente estável no solo, que é caracterizado pela ausência de mobilidade vertical e sua concentração não deve ser alterada antropogenicamente. Dando assim, confiança na interpretação dos dados encontrados.

Entretanto, além da contaminação indireta, ou seja, a absorção de metais do solo pela planta, ervais próximos a rodovias estão sujeitos a contaminação direta, através da deposição de resíduos e poeira sobre folhas e ramos. Fato preocupante, pois a tecnologia empregada no setor ervateiro para processar erva-mate baseia-se na resolução nº 485 do Instituto Nacional do Mate – INM (INM, 1955), que não contempla o processo de lavagem ou desinfecção de contaminantes advindos do campo, fato que aumenta o potencial de contaminação direta. Pela resolução nº 485 (INM, 1955) o processo é separado em dois ciclos, o cancheamento e o beneficiamento. O ciclo do cancheamento incluiria o corte da erva, o sapeco, a secagem, a trituração e a tamisação ou peneiração. Após passar por estas etapas, a erva-mate é beneficiada, passando pelas operações de retificação da secagem, limpeza, trituração, e separação de frações por meio de peneiras.

Fatores como idade da rodovia, intensidade de tráfego e tipo de veículos devem ser considerados (CHEN et al., 2010; WANG et al., 2013; ZHANG et al., 2015), pois muitos metais pesados tem efeito cumulativo no solo e na planta. Sendo de extrema importância a identificação de metais pesados relacionados ao tráfego rodoviário e seus possíveis padrões de distribuição em áreas cultivadas com erva-mate na região sul do Brasil, o qual pode refletir diretamente sobre a qualidade dos produtos alimentícios e fármacos consumidos no Brasil e no exterior. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo identificar e avaliar os teores de metais pesados no solo e nos diferentes compartimentos da planta de ervais próximos a rodovias no estado do Rio Grande do Sul, no Brasil.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As áreas de estudo estão situadas nos municípios de Erechim (27°36'7.20"S e 52°14'11.34"O) e Ilópolis (28°57'6.75"S e 52°4'48.84"O) a aproximadamente 783 m do nível do mar, no estado do Rio Grande do Sul, Brasil (FIGURA 1). Erechim apresenta clima temperado húmido com verão quente (tipo Cfa segundo Köppen), com precipitação média anual é de 1778 mm e temperatura média anual de 18,5°C. Já Ilópolis apresenta clima temperado húmido com verão temperado (tipo Cfb segundo a Köppen), com precipitação média anual de 1689 mm e temperatura média anual de 17,1°C.

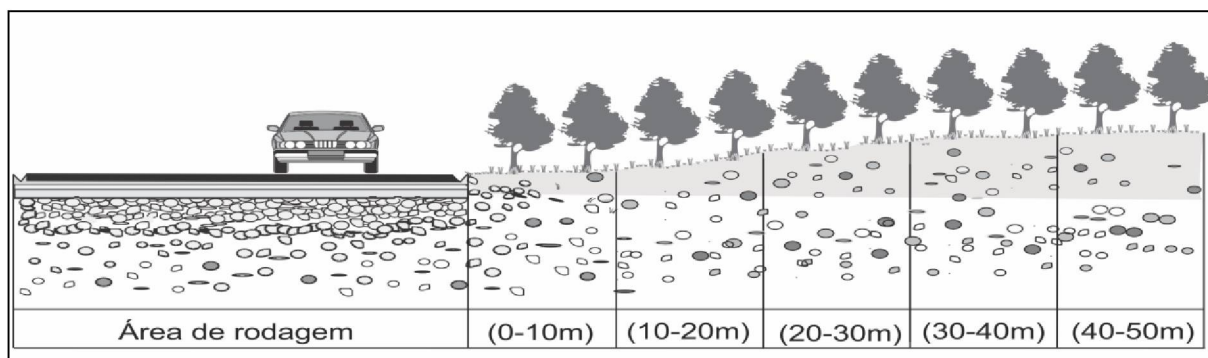
Os solos são variáveis nas duas áreas: Erechim - Latossolo Vermelho (basalto) e Ilópolis - Nitossolo Háptico (riodacito) (SANTOS et al., 2018).

São áreas cultivadas com erva-mate em sistema intensivo (monocultura) a pleno sol com produtividade superior a 10 Mg ha⁻¹ ano⁻¹, com aproximadamente 1 ano da última colheita. Na área de Erechim foram adicionados pelo produtor cerca de 63 kg de N, 21 kg de P₂O₅ e 42 kg de K₂O por ha⁻¹ ano como fertilizante mineral. Já na área de Ilópolis foram adicionados pelo produtor cerca de 142 kg de N, 95 kg de P₂O₅ e 145 kg de K₂O por ha⁻¹ ano como fertilizante mineral e aproximadamente 2500 kg ha⁻¹ ano de cama de aves (5 a 8 lotes).

A área de Erechim está localizada as margens da BR-153, e segundo dados da Polícia Rodoviária Federal da Unidade Operacional Erechim, a rodovia foi construída a aproximadamente 48 anos e apresenta tráfego estimado em 5.000 veículos por dia. Já a área de Ilópolis localizada as margens da RS-332 e foi construída a aproximadamente 30 anos, com tráfego médio diário de 2.000 veículos.

As amostras de solo e folhas de erva-mate *in natura* foram coletadas entre os dias 10 e 13 de setembro de 2017. Os ervais apresentavam folhas maduras com aproximadamente 12 meses de idade. As áreas foram divididas em 5 faixas de 10 metros com distâncias crescentes do acostamento da rodovia (0-10, 10-20, 20-30, 30-40 e 40-50 m) (FIGURA 2).

FIGURA 2 - DESENHO EXPERIMENTAL DAS FAIXAS DE AMOSTRAGEM DE SOLO E PLANTA NOS MUNICÍPIOS DE ERECHIM E ILÓPOLIS - RS.



Em cada faixa foram coletadas 5 amostras de vegetal, compostas por ramos (RM) (diâmetro < 5 mm), folhas novas (FN) e folhas velhas (FV), coletadas nos quatro pontos cardeais de 5 plantas, com o auxílio de uma tesoura de poda. As amostras de tecido vegetal foram separadas em RM, FN e FV. Parte das amostras foram lavadas em água corrente de torneira e posteriormente enxaguadas por três vezes com água deionizada e parte preservadas *in natura*. Constituindo assim RM, FN e FV lavadas e não lavadas. As amostras foram secas em estufa a 50°C até peso constante e trituradas em moinho tipo Wiley. Cerca de 400 mg das amostras foram submetidas a digestão usando sistema fechado de digestão por microondas com solução nitro-peróxida (8 mL HNO₃ 65% e 3 mL de peróxido de hidrogênio 30%) (GRAY et al., 2015). A leitura elementar foi feita por ICP-AES e a precisão do método foi avaliada pela análise do padrão de referência GBW 10052 - Green Tea (TABELA 1).

Foram coletadas 5 amostras de solo, cada amostra é composta de 4 sub-amostras misturadas, coletadas na profundidade de 0-10 cm, com auxílio de pá de corte, no raio de 1,5 metros de cada planta que foram coletadas as amostras vegetais. As amostras de solo foram secas em estufa com ventilação de ar forçado, à 40°C, destorroadas, homogeneizadas e passadas em peneira com malha de 2 mm, obtendo-se terra fina seca ao ar (TFSA). Os atributos analisados foram: pH em CaCl₂ 0,01 M, pH SMP, Al³⁺, H + Al, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, P disponível e C orgânico, segundo metodologia descrita por Marques e Motta (2003). Para obtenção dos teores pseudo-totais de As, Cd, Pb, Cu, Ni, Sb, Zn, Fe, Mn, Ca, Mg, P e K do solo, 400 mg das amostras foram submetidas a digestão usando sistema fechado de digestão por microondas com solução nitro-clorídrica, (9 mL de HNO₃ 65% e 3 mL

de HCl 37%), conforme método EPA-3051a (USEPA, 2007). Os teores dos elementos foram determinados em espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES). A precisão do método foi avaliada pela análise do material de referência SRM 2711-NIST (Montana Soil Highly®) (TABELA 2).

TABELA 1 - TEORES MÉDIOS RECUPERADOS DOS METAIS PESADOS E MACROELEMENTOS PARA O MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO (GBR - 10052 – GREEN TEA), SUBMETIDO A DIGESTÃO NITRO-PERÓXIDA (GRAY et al., 2015).

Elemento	GBW- 10052	Valores Recuperados	Recuperação
	----- mg kg ⁻¹ -----		----%---
As	0,27	0,23	85
Cd	0,08	0,09	116
Pb	1,60	1,31	82
Cu	24,00	18,00	77
Ni	5,40	4,20	78
Sb	52,00	43,00	82
Zn	35,00	27,00	79
Mn	1170,00	892,00	76
Fe	322,00	205,00	63
Al	ND	496,00	NA
Ca	1210,00	960,00	79
Mg	220,00	152,00	69
P	2800,00	2100,00	74
K	1550,00	1150,00	74

(¹) Média aritmética de 4 repetições; (²) % Recuperação (determinado) = (valor determinado/valor certificado) × 100; ND = valores não determinados pelo padrão de referência.

TABELA 2 - TEORES MÉDIOS RECUPERADOS DOS METAIS PESADOS E MACROELEMENTOS PARA O MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO (SRM 2711 - MONTANA SOIL HIGHLY®) PELO MÉTODO SW 846 EPA 3051A.

Elemento	SRM – 2711 (¹)	Valores Recuperados (¹)	Recuperação (²)
	----- mg kg ⁻¹ -----		%
As	105,0	100,6	96
Cd	41,7	39,5	95
Pb	1162,0	1089,2	94
Cu	114,0	96,3	85
Ni	20,6	15,5	75
Sb	19,4	13,6	71
Zn	350,0	312,0	90
Mn	368,0	459,6	126
Fe	2890,0	2554,0	89
Al	6530,0	5845,1	90
Ca	2880,0	2488,2	88
Mg	8965,0	1050,0	85
P	860,0	683,4	79
K	2450,0	2186,3	89

(¹) Média aritmética de 4 repetições; (²) % Recuperação (determinado) = (valor determinado/valor certificado) × 100).

2.1 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO

A avaliação do enriquecimento do solo ou dos sedimentos pode ser realizada de várias maneiras. Os mais comuns são o Índice de Geoacumulação (IGEO) e Fator de Enriquecimento (FE) (Lu et al, 2009). Neste trabalho, o IGEO e o FE tem sido aplicado para avaliar a distribuição e contaminação de metais pesados e macroelementos (As, Cd, Pb, Cu, Ni, Sb, Zn, Mn, Ca, Mg, P e K) nas amostras de solo de ervais adjacentes a rodovia.

2.1.1 ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO (IGEO)

O IGEO é uma medida quantitativa da extensão da poluição do metal no solo estudado, com base na concentração de fundo (*background*), conforme calculo proposto por Müller (1969). Metodologia que vem sendo tradicionalmente utilizada por diversos outros autores (Mizusaki et al., 2004; Martin, 2004; Cesar et al., 2011) e, dessa forma, os dados gerados constituem um bom parâmetro de comparação. Este índice é calculado pela equação:

$$IGEO = \log_2 \left(\frac{C_n}{1,5 \times B_n} \right)$$

Onde C_n é a concentração total medida do elemento na amostra de solo; B_n é a concentração média de fundo (faixa de 40-50 m) do elemento, e 1,5 é o fator de correção que compensa os valores devido a efeitos litogênicos. Müller propôs classes descritivas para valores crescentes de IGEO (TABELA 3):

TABELA 3 - CLASSIFICAÇÃO DO ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO (IGEO)

Valor IGEO	Classes IGEO	Intensidade da poluição
< 0	0	Não poluído
> 0 - 1	1	Não poluído a moderadamente poluído
> 1 - 2	2	Moderadamente poluído
> 2 - 3	3	Moderadamente poluído a poluído
> 3 - 4	4	Muito poluído
> 4 - 5	5	Muito poluído a altamente poluído
> 5	6	Altamente poluído

FONTE: Adaptado de Müller (1969)

2.2 FATOR DE ENRIQUECIMENTO

O Fator de Enriquecimento (FE) (YONGMING et al., 2006) é outra estimativa para diferenciação entre os metais originários de atividades humanas e os provenientes de processo natural, para avaliar o grau de influência antrópica no ambiente. Nesta equação um elemento é considerado como um elemento de referência sendo a base para a normalização dos elementos analisados. A qual segue a equação:

$$FE = \frac{(C_m / C_{VRL}) \text{ Amostra}}{(B_m / B_{VRL}) \text{ VLR}}$$

Onde, C_m é a concentração de determinado elemento no local de interesse; C_{VRL} é a concentração do elemento de referência; B_m é o valor de referência local do elemento em estudo; B_{VRL} é o valor de referência local do elemento de referência.

Nesse trabalho, o elemento de referência local (B_{VRL}) é o ferro (Fe), considerando sua natureza geoquímica cujas quantidades substanciais ocorrem no ambiente e o potencial de extração com solução nitro-clorídrica empregado aqui, permite a liberação do elemento quase que em sua totalidade, pois este está ligado principalmente à fração de óxidos facilmente degradada pelo método.

As concentrações médias do B_m e B_{VRL} correspondem média das concentrações das amostras na faixa de 40-50 m. A Tabela 4 apresenta a classificação de contaminação baseada em valores do fator de enriquecimento (FE).

TABELA 4 - CLASSIFICAÇÃO DO FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE)

Classes	Qualidade dos sedimentos
FE < 2	Deficiência de enriquecimento
FE = 2 – 5	Enriquecimento moderado
FE = 5 – 20	Enriquecimento significativo
FE = 20 – 40	Enriquecimento muito alto
FE > 40	Enriquecimento extremamente alto

FONTE: Adaptado de YONGMING et al. (2006) e MANNO et al. (2006).

2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para cada local (Erechim e Ilópolis) os teores elementares da FV, FN e RM, foram comparados entre si, entre as distâncias da rodovia (faixas 0-10, 10-20, 20-30, 30-40 e 40-50 metros) e entre os teores das amostras lavada e não lavadas, por meio do teste de variância, seguido de teste-t, quando $p < 0,05$. O teor no solo nas diferentes distâncias da rodovia foram comparados, por meio do teste de variância, seguido de teste-t, quando $p < 0,05$. Foram analisadas as correlações de Pearson entre as concentrações dos elementos da parte vegetal (FV, FN e RM) e do solo em cada área. As análises foram realizadas pelo software estatístico R (R CORE TEAM, 2018).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ATRIBUTOS FÍSICOS E QUÍMICOS DO SOLO

As áreas de Erechim e Ilópolis apresentam solos ácidos, com $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ variando de 4,0 a 4,7 (TABELA 5). Embora apresentem baixos valores de pH, a saturação de alumínio (m %) é baixa, com valores entre 1,5 e 17 %, níveis altos de Ca^{2+} e Mg^{2+} , muito altos de K^+ e P disponível nas duas áreas (TABELA 5). No entanto os valores da área de Ilópolis são ligeiramente superiores para Ca^{2+} e Mg^{2+} e muito superiores para K^+ e P. Valores que não condizem com a grande maioria dos plantios de erva-mate do Brasil, que geralmente ocorrem em solos com baixa fertilidade e que não recebem fertilizantes (CALDEIRA et al., 2006). Nestes casos, os valores de pH estão entre 3,2 e 4,0, saturação de alumínio ultrapassam 80%, teores baixos de Ca^{2+} e Mg^{2+} , menores que 1,0 e 0,6 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, muito baixos de K^+ , entre 0,10 e 0,20 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ e baixos a muito baixos em P disponível, menores que 3,47 mg dm^{-3} (BARBOSA et al., 2018; REISSMANN et al., 1999; TOPPEL et al., 2018).

TABELA 5 - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS DAS AMOSTRAS DE SOLO DE ERECHIM E ILÓPOLIS – RS, NA CAMADA DE 0 A 10 cm NAS FAIXAS DE 0-10, 10-20, 20-30, 30-40 E 40-50 METROS DA RODOVIA.

Local	Faixa	pH	m	Al^{3+}	CTC	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	$\text{P}_{\text{disp.}}$	C.O.	Argila	Silte	Areia
	(m)		%	-----	$\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$	-----	-----	-----	mg dm^{-3}	g dm^{-3}	-----	g kg^{-1}	-----
Erechim	0-10	4,7	1,8	0,1	16,9	7,98	3,10	0,63	15,67	18	712	206	82
	10-20	4,4	3,5	0,1	15,5	6,29	2,08	0,53	23,94	19	750	181	69
	20-30	4,2	6,8	0,3	16,5	4,73	1,82	0,50	27,51	18	762	168	70
	30-40	4,1	11,9	0,2	16,2	4,75	1,81	0,44	31,09	18	768	168	64
	40-50	4,4	13,7	0,5	14,7	4,26	1,91	0,46	28,80	20	781	168	51
Ilópolis	0-10	4,3	9,1	0,7	18,6	7,67	3,56	1,74	181,90	25	443	481	76
	10-20	4,4	11,3	0,7	18,6	7,70	3,91	1,95	175,80	26	431	462	107
	20-30	4,2	9,2	1,0	19,8	8,29	4,26	2,05	144,80	26	437	462	101
	30-40	4,3	5,0	0,5	20,8	8,19	5,03	2,05	186,40	27	387	462	151
	40-50	4,2	12,8	1,0	21,2	8,38	4,59	2,05	135,07	28	450	412	138

Faixa - Distância da estrada em metros (m); pH - (CaCl_2 0,01 mol L^{-1}); CTC - Capacidade de Troca de Cátions (pH 7,0); m - Saturação por Alumínio; $\text{P}_{\text{disp.}}$ - Teor de fósforo disponível; C.O. - Carbono Orgânico.

A elevada CTC do solo da área de Erechim é resultado do alto teor de MO e da textura argilosa (TABELA 5). Apesar do menor teor de argila, os solos de Ilópolis apresentaram maior CTC, associado aos maiores teores de matéria orgânica e

possivelmente a argila de maior atividade. Segundo Alloway (1995), a CTC e o teor de matéria orgânica, juntamente com a acidez ativa (pH) e o teor do metal no solo, estão diretamente associados a disponibilidade de metais pesados para as plantas. Em trabalho realizado Soares (2004), o pH e a CTC foram os fatores que mais influenciaram na disponibilidade de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, tendo o pH efeito direto e proporcional sobre a CTC.

Contudo, não foram observados diferença entre os atributos pH e CTC em função das distâncias em nenhuma das áreas. Comportamento que garante similaridade no potencial de adsorção de metais pesados advindos de atividades antrópicas.

Estas são áreas que historicamente receberam calagem, adubação orgânica e mineral. Fato que contribui para tais valores apresentados na tabela 5. O aporte de nutrientes via cama-de-aves na área de Ilópolis pode ter contribuído para os elevados teores de K^+ , cerca de 4 vezes maior ao nível alto ($0,46 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) estabelecidos pela Comissão de Química e fertilidade do solo de RS e SC (2016), para solos com CTC entre 15,1 e $30 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. E para os níveis extremamente altos de P disponível (90 a 299 mg dm^{-3}) e associado à sua capacidade de acumulação no solo chegou a ultrapassar os limites críticos ambientais (85 mg dm^{-3}) estabelecidos por Gatiboni et al. (2014) para solos com 45% de argila. Além dos níveis de Ca^{2+} e Mg^{2+} superiores aos encontrados na área de Erechim.

3.2 TEORES DE METAIS PESADOS E MACROELEMENTOS NO SOLO

Os teores médios de As, Cd, Zn, Pb e Ni estão abaixo dos Valores de Prevenção (VP) de metais previstos pela resolução nº 420/2009 do CONAMA (2009) nas duas áreas estudadas (TABELA 6). Já, os teores de Cu e Sb na área de Erechim, é superior ao VP em 96% e 100% das amostras analisadas. No entanto, os teores médios de Cu são inferiores aos Valores de Referência de Qualidade de metais (VRQ) estabelecidos por Althaus et al. (2018) e Fadigas et al. (2006) para o grupo de solos de formação basáltica e materiais derivados de formação vulcânica do Rio Grande do Sul, os quais englobam o riodacito (TABELA 6). Comprovando que o elevado teor de Cu observado na área de Erechim é reflexo do material de origem, que apresenta teor superior a 150 mg kg^{-1} (HUGEN et al., 2013). Poletti et al., (2014), encontrou teor médio de $1,82 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd e $16,38 \text{ mg kg}^{-1}$ de Pb em

solos de ervais nativos no município de Ilópolis-RS. Teores superiores aos observados no presente estudo, conforme apresentado na tabela 4.

TABELA 6 – COMPARAÇÃO ENTRE OS TEORES MÉDIOS DE METAIS PESADOS NO SOLO DOS ERVAIS DE ERECHIM E ILÓPOLIS AOS VALORES DE PREVENÇÃO (VP) E VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE (VRQ).

Elementos	-----Erechim-----		-----Ilópolis-----		VP ⁽²⁾	-----VRQ ⁽³⁾ -----	
	Média ⁽¹⁾	DP	Média	DP	CONAMA	ALTHAUS	FADIGAS
	mg kg ⁻¹						
As	4,70	0,50	6,22	0,63	15,00	NA	NA
Cd	0,53	0,08	0,19	0,03	1,30	0,59	1,00
Pb	14,99	1,94	15,33	1,10	72,00	NA	19,00
Cu	69,00	11,88	25,04	8,05	60,00	203,00	119,00
Ni	2,91	1,13	2,07	0,25	30,00	47,00	35,00
Sb	3,45	1,35	0,27	0,28	2,00	NA	NA
Zn	45,70	23,07	47,96	14,54	300,00	120,00	79,00

⁽¹⁾ Corresponde aos teores médios de todas as distâncias na profundidade de 0-10 cm. ⁽²⁾ Valores de prevenção previstos pela resolução nº 420/2009 do CONAMA (2009). ⁽³⁾ Valores de Referência de Qualidade de metais estabelecidos por Althaus et al. (2018) e Fadigas et al. (2006). DP = Desvio Padrão. ND = valores não determinados pelos autores.

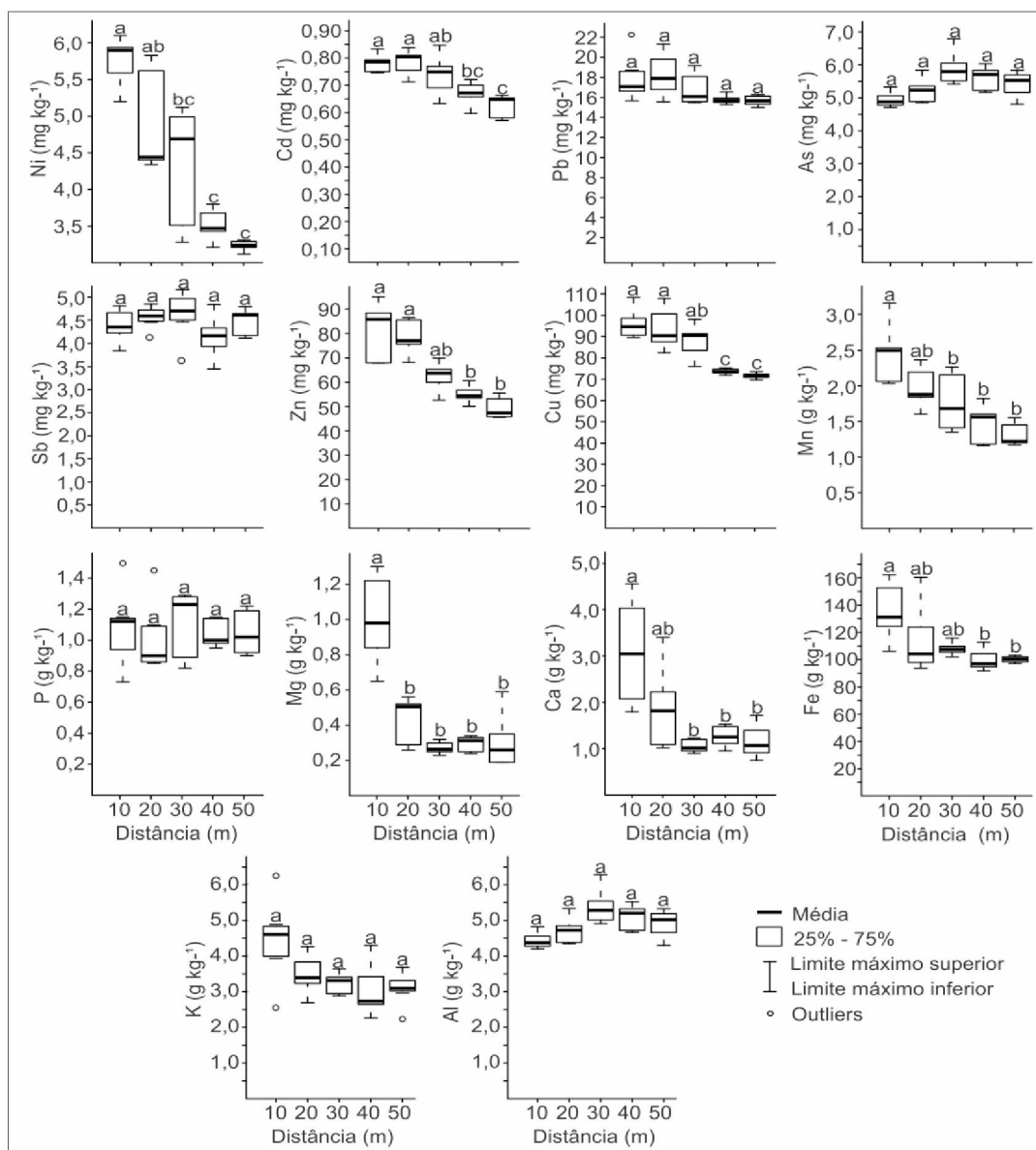
Os teores de Zn, Cu, Ni e Cd no solo da área de Erechim apresentaram aumentos de 72; 33; 2,6 e 0,13 mg kg⁻¹, respectivamente, a medida que diminui a distância da rodovia (FIGURA 3), sugerindo a contaminação destes elementos pela rodovia. Porém, não houve variações nos teores de Pb, As e Sb (FIGURA 3), caracterizando a não contaminação dos mesmos.

Aumentos expressivos para Cd (0,80 mg kg⁻¹), Zn (88,5 mg kg⁻¹) e Cu (15,1 mg kg⁻¹), também foram observados por, Alsou e Al-Khashman (2018) ao avaliar áreas próximas das rodovias na região de Petra na Jordânia, embora o acréscimo de Cu seja inferior ao presente estudo. Chen et al., (2010), ao analisar diferentes vias de acesso na região de Beijing, China, observaram aumentos similares de Cd (0,19 mg kg⁻¹), e inferiores de Zn (26,3 mg kg⁻¹) e Cu (3,8 mg kg⁻¹). Zhang et al. (2015) observaram a diminuição exponencial nos teores de Zn, Cu, Cd, As e Pb no solo a medida que aumenta a distância da rodovia. Apesar de haver um consenso dos autores acima citados sobre a influência da rodovia no aumento de metais no solo, observa-se uma grande dispersão de informações, indicando que fatores locais, como tipo de solo, quantidade e tipo de veículos exercem influência direta sobre os teores de metais acumulados no solo.

Dentre os macronutrientes ou elementos constituintes do solo, observa-se acréscimos com a aproximação da rodovia para Fe, Mg e Ca, com teores mais elevados na faixa de 0-10 m (FIGURA 3). Condição que, aponta para uma variação

natural do solo, devido ao baixo potencial de contaminação da rodovia para tais elementos.

FIGURA 3 - BOX PLOT DOS TEORES DE METAIS PESADOS E MACROELEMENTOS NO SOLO DA ÁREA DE ERCHIM E SUAS VARIAÇÕES EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DA RODOVIA.

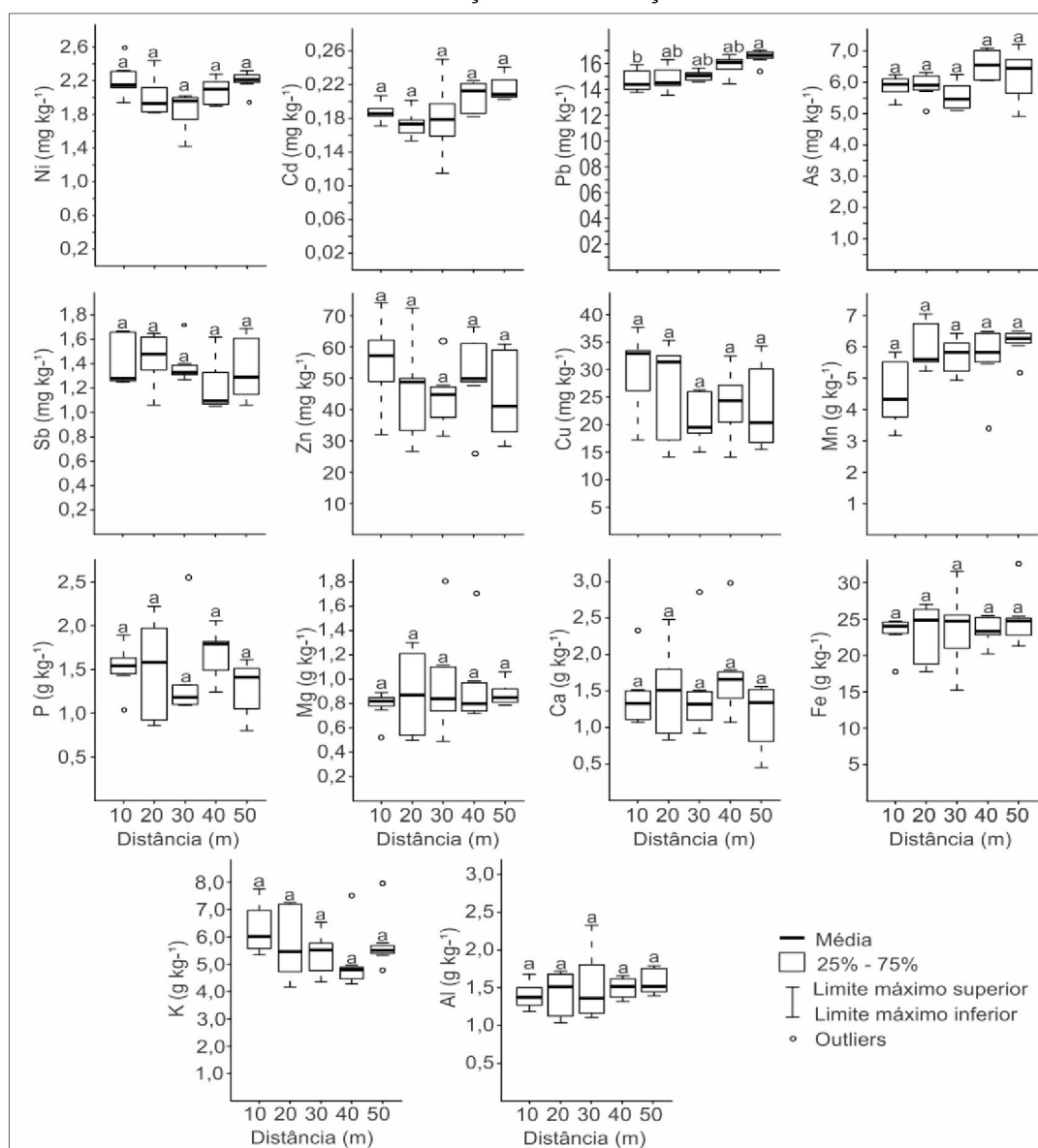


LEGENDA: Letras diferentes indicam variação significativa ($p < 0,05$) entre as distâncias da estrada.

Na área de Ilópolis as emissões oriundas do tráfego de veículos não exerceram influência sobre os teores de metais pesados e macronutrientes no solo. Apenas o Pb apresentou variação espacial, mas diminuindo com a aproximação da rodovia (FIGURA 4). Para os demais elementos, não foram observadas variações à medida que se aproxima da rodovia (FIGURA 4), confirmando a não contaminação.

Werkenthin et al., (2014), analisaram 27 estudos que cobriram 64 cidades em vários países da Europa entre os anos de 1987 e 2012, destes, cerca de 50% demonstraram aumento de pelo menos um elemento a medida se aproxima da rodovia. Segundo o mesmo autor, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn foram os elementos que apresentaram diminuição nas concentrações do solo com o aumento da distância, em 100%, 80%, 81%, 84% e 88% dos estudos avaliados, respectivamente. Contudo, os problemas decorrentes da dispersão e contaminação de Pb foram em partes minimizados com a gradativa substituição do Pb-tetraetila por etanol-anidro, com a implantação do programa PróÁlcool no Brasil na década de 70.

FIGURA 4 - BOX PLOT DOS TEORES DE METAIS PESADOS E MACROELEMENTOS NO SOLO DA ÁREA DE ILÓPOLIS E SUAS VARIAÇÕES EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DA RODOVIA.



LEGENDA: Letras diferentes indicam variação significativa ($p < 0,05$) entre as distâncias da estrada.

3.3 DISTRIBUIÇÃO E ENRIQUECIMENTO DE METAIS PESADOS E MACROELEMENTOS

As equações do Índice de Geoacumulação (IGEO) e Fator de Enriquecimento (FE) foram calculados para cada amostra de solo em relação ao valor de fundo, tomaram como base os teores médios de cada elemento na faixa de 40-50 metros da rodovia, escolhendo o Fe como elemento de referência para o índice do FE. Desta forma, o IGEO para a faixa de 40-50 m é <1 (TABELA 7) e FE para mesma faixa igual a 1 (TABELA 8).

Os metais As, Cd, Pb, Cu, Ni, Sb, Zn, Al, Mn, Fe e os elementos P e K apresentaram IGEO 0, não poluído. Já Ca e Mg na faixa de 0-10 metros da rodovia na área de Erechim apresentaram IGEO 1, não poluído a moderadamente poluído (TABELA 7). Segundo FE tais elementos apresentam enriquecimento moderado (valores >2 <5) (MANNO et al., 2006), nas faixas de 0-10 m e 10-20 m para Ca e na faixa de 0-10 m para Mg (TABELA 8). Confirmando a variação observada na figura 3 para Ca e Mg a medida que se aproxima da rodovia. No entanto, estes são elementos presentes em elevadas quantidade no solo na forma trocável, não-trocável e estrutural, indicando a existência de uma variação natural do solo na área de Erechim.

TABELA 7- ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO (IGEO) PARA ELEMENTOS ANALISADOS CAMADA DE 0-10 cm DE SOLO DE ERVAIS LOCALIZADOS NOS MUNICÍPIOS DE ERECHIM E ILÓPOLIS – RS EM FAIXAS CRESCENTES DA RODOVIA.

Local	Faixa	As	Cd	Pb	Cu	Ni	Sb	Zn	Al	Mn	Fe	Ca	Mg	P	K
Erechim	0-10 m	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	0,2	0,2	0,4	0,3	0,5	0,3	0,4	0,6	0,2
	10-20 m	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2
	20-30 m	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2
	30-40 m	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	40-50 m	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Ilópolis	0-10 m	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2
	10-20 m	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2
	20-30 m	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
	30-40 m	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3
	40-50 m	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Classificação dada para o IGEO: (<0) não poluído; (0–1) não poluído a moderadamente poluído; (1-2) moderadamente poluído; (2-3) moderadamente a fortemente poluído; (3-4) fortemente poluído; (4-5) fortemente a extremamente poluído e (> 5) extremamente poluído.

Na área de Ilópolis apenas, Cu nas faixas de 0-10 e 10-20 m, Zn na faixa de 0-10 m e P nas faixas de 0-10, 10-20 e 30-40 m, apresentaram FE entre 2 e 5

(TABELA 8), indicando enriquecimento moderado (MANNO et al., 2006). Embora o IGEO indique a não poluição destes elementos (MÜLLER, 1969), condição associada a valores de FE muito próximos a 2, entre as classes de deficiência de enriquecimento para enriquecimento moderado.

TABELA 8 - FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE) PARA ELEMENTOS ANALISADOS CAMADA DE 0-10 cm DE SOLO DE ERVAIS LOCALIZADOS NOS MUNICÍPIOS DE ERECHIM E ILÓPOLIS – RS EM FAIXAS CRESCENTES DA RODOVIA.

Local	Faixa	As	Cd	Pb	Cu	Ni	Sb	Zn	Al	Mn	Ca	Mg	P	K
Erechim	0-10 m	0,6	0,8	0,8	1,0	1,3	0,7	1,8	0,6	1,4	3,8	3,5	1,3	1,6
	10-20 m	0,8	1,0	1,0	1,1	1,3	0,9	1,8	0,8	1,2	2,8	1,9	1,4	1,6
	20-30 m	0,9	1,0	0,9	1,1	1,2	0,9	1,5	0,5	1,3	1,5	1,3	1,6	1,5
	30-40 m	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0	0,9	1,4	0,7	1,1	1,9	1,5	1,7	1,5
	40-50 m	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Ilópolis	0-10 m	1,2	1,3	1,1	2,6	1,3	1,3	2,4	0,5	0,9	1,8	1,1	2,1	1,5
	10-20 m	1,2	1,3	1,1	2,1	1,1	1,2	1,9	0,6	0,8	1,7	1,2	2,0	1,3
	20-30 m	1,1	1,2	1,1	1,7	1,0	1,2	1,8	0,5	1,1	1,8	1,3	1,9	1,3
	30-40 m	1,2	1,2	1,0	1,9	1,0	0,8	1,9	0,7	1,3	1,7	1,1	2,1	1,1
	40-50 m	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Categorias de contaminação com base no FE: (<2) Deficiência de enriquecimento; (2-5) enriquecimento moderado; (5-20) enriquecimento significativo; (20-40) enriquecimento muito alto e (>40) enriquecimento extremamente alto.

Apesar de observarmos leves indícios de contaminação pelos índices IGEO e FE, os valores observados são baixos, confirmando a não influência da rodovia na contaminação de metais pesados no solo nas áreas de Erechim e Ilópolis. Fatores como, intensidade de tráfego e idade da rodovia podem ter sido fundamentais para tais resultados. Em breve revisão de trabalhos que relataram teores elevados de metais pesados em solos próximos ou adjacentes a rodovias, fatores comuns são observados, tráfego intenso, mais de 10.000 veículos por dia (CHEN et al., 2010; NABULO et al., 2006), locais que ocorrem congestionamento frequentes (BROSKA et al., 2010), rodovias antigas próximas de grandes centros e solos com baixos teores naturais de metais (ALSBOU; AL-KHASHMAN, 2018; FRANÇA et al., 2017). Tais condições não são observadas em nenhuma das áreas estudadas. Pois as rodovias possuem entre 30 e 40 anos, com tráfego diário entre 2.000 e 5.000 veículos, sem pontos de congestionamento, além do solo apresentar teores de metais naturalmente elevados.

3.4 TEORES DE METAIS E NÃO METAIS NOS DIFERENTES PARTES DA ERVA-MATE.

Os teores médios das folhas novas (FN), folhas velhas (FV) e ramos (RM) nas amostras de erva-mate não lavadas da área de Erechim apresentaram a seguinte ordem: $K > Ca > Mg > Mn > P > Al > Fe > Zn > Cu > Ni > Cd > Pb > As > Sb$ (TABELA 9). Na área de Ilópolis apenas Mn e Cd sofreram alterações na ordem que segue: $K > Ca > Mg > P > Mn > Al > Fe > Zn > Cu > Ni > Pb > Cd > As > Sb$ (TABELA 9).

No erval de Erechim os teores médios de Mn na FV não lavada variaram entre 1.352 e 13.022 mg kg⁻¹, com teor médio de 7.049 mg kg⁻¹, valores que ultrapassam a macronutrientes como o Mg e P (TABELA 9). Tais valores são considerados muito elevados, quando comparados a espécies do mesmo gênero, como, *Ilex Dumosa* (1.100 mg kg⁻¹), *Ilex microdonta* (946,00 mg kg⁻¹) (CALDEIRA et al., 2006) e *Ilex guayusa* (689,00 mg kg⁻¹) (WISE; SANTANDER, 2018). Teores de Mn acima de 3.000 mg kg⁻¹ foram relatados por Reissmann et al. (1999) e Toppel et al. (2018), em amostras de folhas de erva-mate, coletadas em diferentes regiões do Paraná. No presente estudo, cerca de 12% das amostras de FV não lavada da área de Erechim, apresentaram teores acima de 10.000 mg kg⁻¹ de Mn. Contudo, vale ressaltar que, apesar do alto teor de Mn nas folhas de erva-mate, não foram observados sintomas de toxicidade, indicando que a planta possui mecanismos de tolerância. Fato que estabelece a erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) como uma espécie hiperacumuladora em Mn (BAKER; BROOKS, 1989; VAN DER ENT et al., 2013).

Embora não existam limites estabelecidos para os teores de Mn, vale destacar que houve grande diferença entre os locais com relação ao elemento (Erechim - 7.049 mg kg⁻¹; Ilópolis - 361 mg kg⁻¹). Sendo o fator solo de grande contribuição para a acumulação de Mn nas folhas, que é dependente da acidez do solo e da disponibilidade desse elemento no solo, associada a cristalinidade dos compostos de Mn.

De modo geral os teores de Pb, Zn, Fe, Al, Mn, Ca e Mg apresentaram concentrações maiores na FV. Já Cu, Ni, P e K concentram-se mais na FN, enquanto que As e Cd concentram mais no RM (TABELA 9). A variação dos elementos nas diferentes partes da planta está diretamente associada a capacidade

de distribuição via xilema e sua redistribuição na planta (CALDEIRA et al., 1999; MENDES et al., 2012; REIS et al., 2014). Shi et al. (2008), ao avaliar plantas de chá na China, também encontraram teores mais elevados de As e Cd nos ramos. Natesan e Ranganathan (1990) relataram que folhas de chá mais velhas tendem a conter maiores concentrações de Pb do que folhas mais jovens. Estudos que corroboram com os dados apresentados.

A concentração total de As e Cd em produtos comerciais de erva-mate, destinados ao consumo via infusão a quente (tipo “chimarrão” - 30% de ramo e 70% de folha), podem ser diretamente afetados à medida que opte pela incorporação ou retirada do RM na composição do produto comercial. Além disso, a identificação de maior ou menor acúmulo dos diversos elementos aqui apresentados (TABELA 9), serve como base para obtenção e criação de novos produtos comerciais da erva-mate.

TABELA 9 - TEORES MÉDIOS DAS FOLHAS NOVAS, FOLHAS VELHAS E RAMOS NÃO LAVADOS DOS ERVAIS LOCALIZADOS EM ERECHIM E ILÓPOLIS.

Elementos	Erechim			Ilópolis		
	Ramo	Folha Nova	Folha Velha	Ramo	Folha Nova	Folha Velha
	mg kg ⁻¹					
As	0,27 a	0,15 b	0,16 b	0,26 a	0,14 b	0,14 b
Cd	0,52 a	0,22 b	0,22 b	0,42 a	0,11 b	0,08 b
Cu	10,46 b	13,28 a	7,60 c	10,96 a	11,61 a	8,19 b
Ni	0,87 c	3,43 a	2,37 b	0,62 b	1,55 a	1,55 a
Pb	0,09 b	0,12 b	0,39 a	0,17 b	0,22 ab	0,36 a
Sb	0,9 a	0,06 a	0,08 a	0,12 a	0,01 b	0,12 a
Zn	130,68 a	57,47 b	185,49 a	83,40 a	43,62 b	68,68 ab
Fe	91,36 c	155,55 b	211,58 a	82,75 b	122,74 a	120,24 a
Al	46,74 c	178,01 b	404,87 a	165,17 b	219,11 b	526,92 a
	g kg ⁻¹					
Mn	0,75 b	1,24 b	7,06 a	0,21 b	0,32 b	0,62 a
Ca	4,89 b	2,54 c	7,64 a	5,10 a	2,44 b	5,60 a
Mg	2,95 b	2,93 b	3,71 a	2,92 ab	2,82 b	3,43 a
P	1,04 b	2,03 a	0,79 c	1,73 b	2,64 a	1,56 b
K	18,85 b	31,32 a	14,97 c	14,96 a	17,27 a	9,52 b

*Letras diferentes entre as colunas de cada local (Erechim e Ilópolis) indicam diferença estatística ($p < 0,05$) entre as RM, FN e FV.

Na área de Erechim, foram analisadas 25 amostras não lavadas de cada compartimento da planta, ou seja, RM, FN e FV. Onde, 48% das amostras de RM, 20% das amostras de FV e 16% das amostras de FN, apresentaram teores de Cd acima do limite máximo permitido pela legislação do Mercosul (0,40 mg kg⁻¹) (ANVISA, 2013) (FIGURA 5). Já, na área de Ilópolis apenas 20% das amostras de RM apresentaram teores de Cd acima do permitido (ANVISA, 2013) (FIGURA 5).

Saidelles et al. (2010), encontraram teores médios ($0,43 \text{ mg kg}^{-1}$) acima do limite estabelecido pela ANVISA (2013) em amostras comerciais de erva-mate do estado do Rio Grande do Sul. Santos et al. (2017), avaliou 104 amostras comerciais de erva-mate da região sul do Brasil e observou que cerca de 84% das amostras do Rio Grande Sul, 63% das amostras de SC e 75% das amostras do PR excederam os limites da ANVISA (2013).

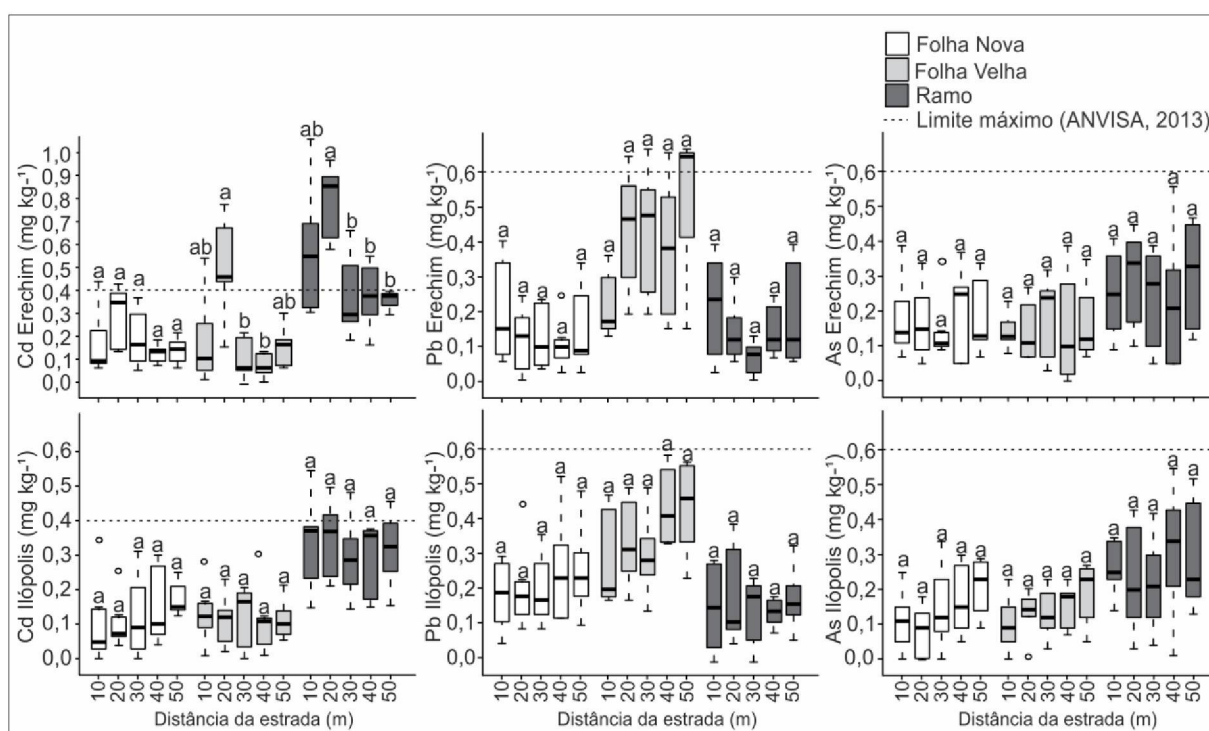
Diversos trabalhos tem relatados teores de Cd acima dos limites estabelecidos pela Resolução - RDC Nº 42, de 29 de agosto de 2013 (ANVISA, 2013). Contudo, apenas parte do teor total de Cd é extraído em processos de infusão a quente, como o chimarrão ou chá mate, que detém grande parte dos produtos comerciais voltados ao consumo da erva-mate. Em ampla revisão do conteúdo de elementos-traço em preparações de chá preto, Karak e Bhagat (2010) relatam que Al, Cd, Pb e F são elementos que podem ter alta contribuição para a ingestão diária aceitável. Mas, os autores apontam que, além do conteúdo total, é importante conhecer a especiação dos elementos. Barbosa et al. (2015), relatam uma contribuição de apenas 7,9% do consumo máximo tolerável por dia de Cd, tomando como base o consumo diário de 50 g de erva-mate via chimarrão. Shen e Chen (2008), ao avaliar 15 amostras de chá preto submetidos a infusão, relatam que apenas, 40,3% do teor total de Cd foi liberado. Contudo, são necessários novos estudos que relacionem os teores totais a real disponibilidade de Cd ao consumo humano em diferentes processos industriais em que a erva-mate é submetida.

Na área de Erechim os teores de Cd tanto do RM como da FV, apresentam tendência de aumento à medida que diminui a distância da rodovia, embora os valores da faixa de 20 metros sejam significativamente maiores (FIGURA 5). Condição também observada no solo da mesma área (FIGURA 3), indicando possível influência da rodovia sobre os teores de Cd na planta. No entanto, não houve correlações significativas entre o elemento do solo e da planta ($r = 0,271$, $p = 0,190$). Embora, Shi et al. (2008) constatarem que o aumento na disponibilidade de Cd no solo eleva os teores na planta de chá.

Já na área de Ilópolis, não foram observadas variações nos teores de Cd em função da distância da rodovia. Condição semelhante ao solo (FIGURA 4), embora não tenhamos observado correlações entre teores do solo e da planta ($r = 0,408$, $p = 0,846$). Desta forma, apesar algumas amostras de RM apresentarem valores

excedentes aos limites máximos (ANVISA, 2013), a rodovia não exerce influência sobre os teores de Cd na área de Ilópolis.

FIGURA 5 - - CONCENTRAÇÕES DE Cd, Pb E As NO RM, FN E FV DA ERVA-MATE EM ERECHIM E ILÓPOLIS NO RIO GRANDE DO SUL.



LEGENDA: Letras diferentes em cada parte da planta (RM, FN e FV) indicam diferença estatística ($p < 0,05$) entre as distâncias.

Dentre as amostras de RM, FN e FV não lavadas, apenas na área de Erechim os teores de Pb estão acima do limite máximo estabelecido pela ANVISA (2013) ($0,60 \text{ mg kg}^{-1}$), em 20% das amostras de FV (FIGURA 5). Enquanto que, na área de Ilópolis, os valores das amostras de FV estão muito próximos ao limite máximo (ANVISA, 2013) (FIGURA 5), e leves variações da disponibilidade do elemento no solo resultariam na extrapolação do limite. Contudo, os valores encontrados neste trabalho estão muito abaixo dos $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$, limite máximo de Pb permitido para alimentos e bebidas na Europa e na China, 20 mg kg^{-1} no Japão e de 10 mg kg^{-1} na Austrália, Canadá e Índia.

Santos et al. (2017), observaram que 8 de 104 amostras comerciais de erva-mate da região sul do Brasil, apresentaram teores de Pb acima do limite máximo (ANVISA, 2013), sendo cinco amostras do estado do Rio Grande do Sul e três do estado do Paraná. Enquanto que Jin et al. (2005) relataram teores médios de 2,19

mg kg⁻¹ em amostras de folhas de chá (*Camellia sinensis*) coletadas em 17 plantações na China. Valores muito superiores aos observados neste estudo.

Tanto a área de Erechim como a área de Ilópolis não apresentaram variação dos teores de Pb em nenhum dos compartimentos vegetais (FIGURA 5). Entretanto, na área de Ilópolis os teores da planta se correlacionaram positivamente aos teores do solo ($r = 0,587$, $p = 0,002$), embora, os valores no solo tenham diminuído à medida que se aproxima da rodovia (FIGURA 4). Fato que não ocorreu no solo da área de Erechim, onde, não houve correlação com os teores da planta ($r = -0,079$, $p = 0,704$). Jin et al. (2005), associaram o alto teor de Pb nas folhas de chá (*Camellia sinensis*) a combinação entre o baixo pH (3,71) e alta disponibilidade de Pb (3,81 mg kg⁻¹). Contudo, apesar do baixo pH das áreas de Erechim (4,5) e Ilópolis (4,3), e os teores médios de Pb no solo serem mais elevados (14,99 mg kg⁻¹) e (15,33 mg kg⁻¹) (TABELA 6), a disponibilidade de Pb foi muito menor em comparação ao solo usado por Jin et al. (2005), uma vez que, os teores folhares foram menores neste estudo.

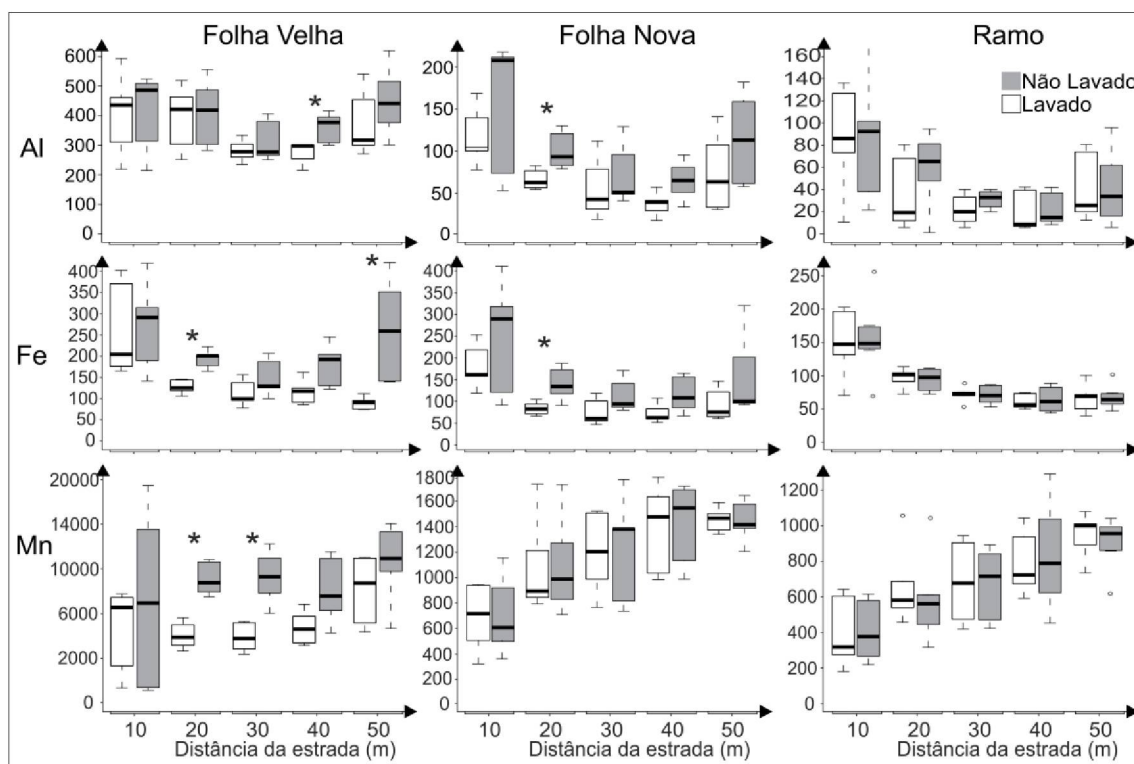
Os teores de As nas amostras de RM, FV e FN não lavadas estão abaixo do limite máximo permitido pela ANVISA (2013) (0,6 mg kg⁻¹), em 100% das amostras dos ervais avaliados. Em nenhuma das áreas foi observado variações nos teores da planta, condição também observada no solo (FIGURAS 3 e 4). Embora não seja observado correlação entre os valores de As da planta e do solo, tanto na área de Erechim ($r = 0,077$, $p = 0,714$), como na área de Ilópolis ($r = 0,09$, $p = 0,665$). Santos et al., (2017) encontrou teores máximos de 0,114 mg kg⁻¹, em amostras comerciais de erva-mate. Valores abaixo dos teores médios observados nas áreas de Erechim (0,16 mg kg⁻¹) e Ilópolis (0,20 mg kg⁻¹).

3.5 AVALIAÇÃO DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA

Ao compararmos os teores das amostras de FV, FN e RM lavados e não lavados, apenas os teores de Fe e Al na FV e FN e Mn na FV do erval de Erechim diferiram. Sendo os valores das amostras lavadas inferiores as amostras não-lavadas (FIGURA 6). Confirmando a contaminação direta pela deposição de poeira e sedimentos para tais elementos. Contudo, as diferenças aconteceram de forma aleatória. Para Fe ocorreram nas amostras das faixas de 20 e 50 metros. Já o Al as diferenças ocorreram na faixa de 40 e 20 metros. Enquanto que, o Mn as diferenças ocorreram nas faixas de 20 e 30 metros da rodovia. Condição que pode estar

associado a possível lavagem dos depósitos de poeira nas folhas pela ação da chuva, por ser tratar de um erval a pleno sol.

FIGURA 6 - TEORES DE Al, Fe E Mn EM FV, FN E RM DE ERVA-MATE LAVADOS E NÃO LAVADOS DO ERVAL DE ERECHIM (mg kg^{-1}).



LEGENDA: (*) Indica diferença significativa ($p < 0,05$) entre lavados e não lavados.

As diferenças entre os teores de Fe e Al já eram esperadas, pois o solo do erval de Erechim apresenta elevados teores destes elementos ($91,70$ e $14,44 \text{ g kg}^{-1}$, respectivamente). No entanto, não esperávamos a contaminação via deposição do Mn (FIGURA 6), pois, os teores folhares da FV ($7,05 \text{ g kg}^{-1}$) (TABELA 9) são cerca de 7 vezes superiores as concentrações no solo da área ($1,16 \text{ g kg}^{-1}$). Barbosa (2017), em microanálise por XRF foi detectou acúmulo de Mn na epiderme superior de erva-mate, porém, tal acúmulo pode se tratar de líquens que crescem na epiderme de folhas de plantas e possuem capacidade de acumular elevadas quantidades de metais em seus tecidos. Fato que pode estar associado aos elevados teores totais de Mn na FV e explique a elevada variação do elemento na FV não lavada, de 1.352 a $13.022 \text{ mg kg}^{-1}$.

A não diferença entre as amostras lavadas e não lavadas para os metais pesados Cd, Pb, As, Cu, Ni, Sb e Zn, em nenhuma das áreas estudadas, confirma que

a idade da erva-mate não tem influência sobre a contaminação direta pela poeira oriundas da rodovia. Condição que pode estar atrelada ao baixo tráfego de veículos e a ação da chuva na lavagem dos depósitos antigos permanecendo sobre as folhas apenas a contaminação recente. No entanto, estudo realizado por Schreck et al. (2012), comprovou a internalização de metais e metaloides presentes em partículas finas e ultrafinas emitidas por atividades metalúrgicas em zonas urbanas através da cutícula e aberturas dos estômatos. Segundo o autor estes são dois mecanismos principais envolvidos na absorção foliar de material particulado. Sendo assim, destacasse a importância de barreiras vegetais em ervais a beira de estrada, mesmo confirmando a não contaminação de metais pesados por via direta nas áreas de Erechim e Ilópolis.

4 CONCLUSÕES

Apesar dos teores dos metais pesados Cd, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn, no solo da área de Erechim caracterizarem uma possível contaminação pela rodovia, o IGEO e o FE baseado no teor de Fe, indicam o não enriquecimento. Indicando a não contaminação dos metais As, Cd, Pb, Cu, Ni, Sb, Zn, Fe e Mn pela ação da rodovia.

Os dados vegetais da erva-mate confirmam a não influência da rodovia na contaminação direta para Cd, Pb, As, Sb, Ni e Cu advindos do depósito atmosférico. Mas houve efeito aleatório para Fe e Al em FN e FV e para Mn na FV.

As concentrações de metais na erva-mate diferiram nos diferentes compartimentos que compõe os produtos comerciais. As concentrações de Cd e As são maiores no RM, enquanto que o Pb é maior na FV. Desta forma, a proporção de RM, FV e FN no produto comercial de erva-mate determinará diferentes níveis de metais.

Altíssimos níveis de Mn foram encontrados na FV da erva-mate na área de Erechim, indicando que a erva-mate é uma planta hiperacumuladora de Mn.

Apesar de grande parte das amostras apresentarem teores de Cd e Pb abaixo do limite máximo permitido pela ANVISA, os níveis estão em uma faixa próxima e leves variações naturais podem apresentar aumentos nos teores, ultrapassando os limites máximos estabelecidos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo do solo e planta de ervais adjacentes as rodovias BR-153 em Erechim e RS-132 em Ilópolis no estado do Rio Grande do Sul, conclui que não houve contaminação direta ou indireta da estrada para os metais Cd, Pb, As, Sb, Ni e Cu. Mas houve efeito para Fe, Al e Mn nos teores foliares. Contudo, leves variações naturais podem apresentar aumentos nos teores, ultrapassando os limites máximos estabelecidos.

A intensidade de tráfego, tipo de estrada (estradas rurais), direção do vento, intensidade de chuva e o período em que a planta fica exposta as condições do ambiente, podem interferir diretamente nos resultados. Por se tratar de uma cultura largamente utilizada para o consumo, é necessário atenção especial com a condição de campo.

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Por se tratar de uma condição específica, mais estudos de casos como este deveriam ser feitos nas regiões produtoras de erva-mate, fazendo um mapeamento das regiões ou ervais situados próximos as rodovias e estradas rurais. Em casos onde o potencial de contaminação por metais pesados seja alto, analisar se existe variações durante o ano. Novos estudos, devem incluir a análise específica da poeira da rodovia e direção do vento, fatores não contemplados neste estudo.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA), Resolução RDC nº 42 de 29 de Agosto de 2013. **Diário Oficial da União**, p. 33, 2013.

ALLOWAY, B. J. The origin of heavy metals in soils. In: **Heavy metals in soils**. 2. ed. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. p. 38–57.

ALSBOU, E. M. E.; AL-KHASHMAN, O. A. Heavy metal concentrations in roadside soil and street dust from Petra region, Jordan. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 1, p. 1–13, 2018.

ALTHAUS, D. et al. Natural fertility and metals contents in soils of rio grande do sul (Brazil). **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 42, p. 1–15, 2018.

ANDRADE, F. M. **Exploração, manejo e potencial socioeconômico da erva-mate**. Em: Simões, L. L.; Lino, C. F. (Org). *Sustentável Mata Atlântica: A exploração de seus recursos naturais*. SP: SENAC São Paulo, 2002, p. 19-34.

APEAGYEI, E.; BANK, M. S.; SPENGLER, J. D. Distribution of heavy metals in road dust along an urban-rural gradient in Massachusetts. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 13, p. 2310–2323, 2011.

ASLAM, J.; KHAN, S. A.; KHAN, S. H. Heavy metals contamination in roadside soil near different traffic signals in Dubai, United Arab Emirates. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 17, n. 3, p. 315–319, 2013.

BAKER, A. J. M.; BROOKS, R. R. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements - a review of their distribution, ecology and phytochemistry. **Biorecovery**, v. 1, n. 2, p. 81–126, 1989.

BARBOSA, J. Z. et al. Composition, Hot-Water Solubility of Elements and Nutritional Value of Fruits and. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 39, n. 6, p. 593–603, 2015.

BARBOSA, J. Z. **Contribuição de variáveis de solo e planta para a composição elementar de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St.Hil.)**. 2007. 94 f. Tese (Doutorado em Ciências do Solo) - UFPR, Curitiba, 2017.

BARBOSA, J. Z. et al. Plant growth, nutrients and potentially toxic elements in leaves of yerba mate clones in response to phosphorus in acid soils. **Anais da Academia Brasileira de Ciencias**, v. 90, n. 1, p. 557–571, 2018.

BROSKA, C. Z. et al. Chumbo em solos às margens de estradas na região metropolitana de Curitiba. **Ciência Agrária**, v. 2010, n. I, p. 47–53, 2010.

CALDEIRA, M. V. W. et al. Concentração e redistribuição de nutrientes nas folhas e no folheto em um povoamento de *Acacia mearnsii* De Wild. no Rio Grande do Sul. **Ciência Florestal**, v. 9, n. 1, p. 19, 30 mar. 1999.

CALDEIRA, M. V. W. et al. Teores De Micronutrientes Em Espécies Arbóreas Da Floresta Ombrófila Mista Montana - General Carneiro / Pr. **Ambiência**, v. 2, n. 1, p. 29–50, 2006.

CESAR, R. G. et al. C. Mercury, copper and zinc contamination in soils and fluvial sediments from an abandoned gold mining area in southern Minas Gerais State, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 64, p. 211–222, 2011.

CHEN, X. et al. Heavy metal concentrations in roadside soils and correlation with urban traffic in Beijing, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1–3, p. 640–646, 2010.

CONAMA. Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente nº 420. **Diário Oficial da União nº 249**, v. 2013, p. 81–84, 2009.

FADIGAS, F. DE S. et al. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 3, p. 699–705, 2006.

FAOSTAT. **Maté: World lista, área harvest, yield, production**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>>. Acesso em 26 fev, 2019.

FAOSTAT. **Maté: World lista, import quantity**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/TP>>. Acesso em 26 fev, 2019.

FRANÇA, F. C. S. S. et al. Heavy metals deposited in the culture of lettuce (*Lactuca sativa* L.) by the influence of vehicular traffic in Pernambuco, Brazil. **Food Chemistry**, v. 215, p. 171–176, 2017.

GATIBONI, L. C. et al. Proposta de limites críticos ambientais de fósforo para solos de Santa Catarina. **Boletim Técnico CAV/UEDESC**, p. 38, 2014.

GRAY, P. J.; MINDAK, W. R.; CHENG, J. E. *lemental A nalysis M anual*. v. 0, p. 17, 2015.

GRIFFITHS G, TAIT A, WRATT D, JESSEN M, MCLEOD M, REID J, ANDERSON J, PORTER N, HALLOY S, RICHARDSON A. **Use of Climate, Soil and Crop Information for Identifying Potential Land-Use Changes in the Hokianga and Western Kaipara Region**. NIWA report prepared for the FNDC, Available from: <http://www.fndc.govt.nz/about-the-district/soil-and-climate-study/soilclimate.pdf>, Accessed. 2003; 20: 2011.

HJORTENKRANS, D. S. T.; BERGBÄCK, B. G.; HÄGGERUD, A. V. Transversal immission patterns and leachability of heavy metals in road side soils. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 10, n. 6, p. 739–746, 2008.

HUGEN, C. et al. Teores de Cu e Zn em perfis de solos de diferentes litologias em Santa Catarina Cu and Zn contents in soil profiles of different lithologies in Santa Catarina. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 6, p. 622–628, 2013.

IBGE. **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura**. Rio de Janeiro: v. 31, p. 54, 2016.

INM - INSTITUTO NACIONAL DO MATE. Resolução nº 485, de 25 de outubro de 1955. In: WERNECK, R.M.R. **Legislação ervateira**. Companhia Brasileira de Artes Gráficas, 1962. p.219-233.

JIN, C. W. et al. Lead contamination in tea leaves and non-edaphic factors affecting it. **Chemosphere**, v. 61, n. 5, p. 726–732, 2005.

KARAK, T.; BHAGAT, R. M. Trace elements in tea leaves, made tea and tea infusion: A review. **Food Research International**, v. 43, n. 9, p. 2234–2252, 2010.

LINHARES T. **História econômica do mate**. Livraria J. Olympio, 1969.

LOSKA, K. et al. Assessment of Arsenic Enrichment of Cultivated Soils in Southern Poland. *Polish Journal of Environmental Studies*. v. 12, n. 2, p. 187–192, 2003.

LIMA, M. R. . et al. (Eds.). . **Manual de diagnóstico da fertilidade e manejo dos solos agrícolas**. 2. ed. Curitiba - PR: Universidade Federal do Paraná, 2003. p. 81–102.

LU, X. et al. Contamination assessment of copper, lead, zinc, manganese and nickel in street dust of Baoji, NW China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2–3, p. 1058–1062, 2009.

MANNO, E.; VARRICA, D.; DONGARRÀ, G. Metal distribution in road dust samples collected in an urban area close to a petrochemical plant at Gela, Sicily. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 30, p. 5929–5941, 2006.

MARIA-FERREIRA, D. et al. Chemical and biological characterization of polysaccharides isolated from *Ilex paraguariensis* A. St.-Hil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 59, p. 125–133, 2013.

MARQUES, R.; MOTTA, A. C. V. Análise química do solo para fins de fertilidade. In: MARTIN, C.W. Heavy metal storage in near channel sediments of the Lahn River, Germany. **Geomorphology**, v. 61, p. 275-285, 2004.

MENDES, A. D. R. et al. Concentração e redistribuição de nutrientes minerais nos diferentes estádios foliares de seringueira. **Acta Amazonica**, v. 42, n. 4, p. 525–532, 2012.

MIZUSAKI, A. M. P.; LELARGE, M. L. V.; GUERRA, T. Impacto antropogênico no Arroio Sapucaia (RS): aplicação de balanço de massas aos fluxos hidrogeoquímicos e índices de contaminação nos sedimentos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 11, n. 1, p. 1524, 2006.

MÜLLER, G. Index of geo-accumulation in sediments of the rhine river. **Geochem.** v, 2, p, 108-118, 1969.

NABULO, G.; ORYEM-ORIGA, H.; DIAMOND, M. Assessment of lead, cadmium, and zinc contamination of roadside soils, surface films, and vegetables in Kampala City, Uganda. **Environmental Research**, v. 101, n. 1, p. 42–52, 2006.

OLIVA, S. R.; ESPINOSA, A. J. F. Monitoring of heavy metals in topsoils, atmospheric particles and plant leaves to identify possible contamination sources. **Microchemical Journal**, v. 86, n. 1, p. 131–139, jun. 2007.

POLETTI, G. D.; ETHUR, E. M.; HOEHNE, L. Determinação De Cádmio E Chumbo Em Solos Usados Em Plantações De Erva-Mate Sem E Com Diferentes Tipos De Manejo Na Região Sul Do País. **Destaque acadêmico**, v. 6, n. 4, p. 59–65, 2014.

R Core Team (2018). R: A language and environment for statistical computing. **R Foundation for Statistical Computing**, Vienna, Austria. URL (<https://www.R-project.org/>).

REIS, A. R. et al. Papel fisiológico do níquel: essencialidade e toxidez em plantas. **Informações agrônômicas**, v. Setembro, n. 147, p. 10–24, 2014.

REISSMANN, C. B.; RADOMSKI, M. I.; QUADROS, R. M. B. DE. Chemical composition of *Ilex paraguariensis* St. Hil. under different management conditions in seven localities of Paraná State. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 42, n. 2, 1999.

REITZ, R.; KLEIN, R.M.; REIS, A. **Erva-mate**. In: Projeto madeira do Rio Grande do Sul. Itajaí: Herbário Barbosa Rodrigues, 1983. p.284-292.

SAIDELLES, A. P. F. et al. Determinação de Cu, Ni e Zn por ICP-MS em infusões de erva-mate comercializadas nas regiões do Sul do Brasil. **Alim. Nutr.= Braz. J. Food Nutr**, v. 24, n. 3, p. 283–289, 2013.

SANTOS, L. M. G. DOS et al. Arsenic, cadmium and lead concentrations in Yerba mate commercialized in Southern Brazil by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Ciência Rural**, v. 47, n. 12, 2017.

SANTOS, H. G. DOS; et al. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5. ed. Brasília, DF: EMBRAPA, 2018.

SCHINELLA, G. et al. An aqueous extract of *Ilex paraguariensis* reduces carrageenan-induced edema and inhibits the expression of cyclooxygenase-2 and inducible nitric oxide synthase in animal models of inflammation. **Planta Medica**, v. 80, n. 12, p. 961–968, 2014.

SCHRECK, E. et al. Science of the Total Environment Metal and metalloid foliar uptake by various plant species exposed to atmospheric industrial fallout : Mechanisms involved for lead. **Science of the Total Environment**, The, v. 427–428, p. 253–262, 2012.

SEZGIN, N. et al. Determination of heavy metal concentrations in street dusts in Istanbul E-5 highway. **Environment International**, v. 29, n. 7, p. 979–985, jan. 2004.

SHEN, F. M.; CHEN, H. W. Element composition of tea leaves and tea infusions and its impact on health. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 80, n. 3, p. 300–304, 2008.

SHI, Y.-Z. et al. Accumulation and distribution of arsenic and cadmium by tea plants. **Journal of Zhejiang University SCIENCE B**, v. 9, n. 3, p. 265–270, 19 mar. 2008.

SOARES, M. R. **Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do estado de São Paulo**. 2004. 202 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2004.

TOPPEL, F. V. et al. Soil chemical attributes and their influence on elemental composition of yerba mate leaves. **FLORESTA**, v. 48, n. 3, p. 425, 14 jun. 2018.

VALDUGA, A. T.; BATTESTIN, V.; FINZER, R. D. Secagem de extratos de erva-mate em secador por atomização. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 2, p. 184–189, 2003.

VAN DER ENT, A. et al. Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: Facts and fiction. **Plant and Soil**, v. 362, n. 1–2, p. 319–334, 2013.

VIEIRA, M. A. et al. Chemical Characterization of Candy Made of Erva-Mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) Residue. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 12, p. 4637–4642, jun. 2008.

WANG, G. et al. Traffic-related trace element accumulation in roadside soils and wild grasses in the Qinghai-Tibet Plateau, China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 11, n. 1, p. 456–472, 2013.

WERKENTHIN, M.; KLUGE, B.; WESSOLEK, G. Metals in European roadside soils and soil solution - A review. **Environmental Pollution**, v. 189, p. 98–110, 2014.

WENG, L. et al. Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy. **Soil Environmental Science Technology**, v. 36, n. 22, p. 4804–4810, 2002.

WINTHER, M. & SLENTØ, E. **Heavy Metal Emissions for Danish Road Transport**. National Environmental Research Institute, Aarhus University, Denmark. p. 99, 2010. Disponível em: < <http://www.dmu.dk/Pub/FR780.pdf> >. Acesso em 20 fev, 2019.

WISE, G.; SANTANDER, D. E. Comparative Composition Analysis of the Dried Leaves of *Ilex guayusa* (Loes.). v. 6, n. 10, p. 638–644, 2018.

WU, Z. et al. Effects of organic acids on adsorption of lead onto montmorillonite, goethite and humic acid. **Environmental Pollution**, v. 121, n. 3, p. 469–475, 2003.

YONGMING, H. et al. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. **Science of the Total Environment**, v. 355, n. 1–3, p. 176–186, 2006.

ZHANG, H. et al. Identification of traffic-related metals and the effects of different environments on their enrichment in roadside soils along the Qinghai-Tibet highway. **Science of the Total Environment**, v. 521–522, p. 160–172, 2015.

ZHANG, J.; LIU, C. L. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China - Weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 54, n. 6, p. 1051–1070, 2002.